

Attorney Docket # 5085-17

Express Mail #EL 793472327US

Patent

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re Application of

Uwe JANTSCH et al.

Serial No.: n/a

Filed: concurrently

For: Niobium Alloy And A Hydrogen  
Permeation Membrane Produced From It



**LETTER TRANSMITTING PRIORITY DOCUMENT**

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

SIR:

In order to complete the claim to priority in the above-identified application  
under 35 U.S.C. §119, enclosed herewith is the certified documentation as follows:

Application No. **100 57 161.1**, filed on November 16, 2000, in Germany, upon  
which the priority claim is based.

Respectfully submitted,  
COHEN, PONTANI, LIEBERMAN & PAVANE

By

A handwritten signature in black ink, which appears to read 'Klaus P. Stoffel', is written over a horizontal line.

Klaus P. Stoffel  
Reg. No. 31,668  
551 Fifth Avenue, Suite 1210  
New York, New York 10176  
(212) 687-2770

Dated: November 5, 2001



10978 U.S. PTO

09/992952



11/05/01

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 100 57 161.1

**Anmeldetag:** 16. November 2000

**Anmelder/Inhaber:** W. C. Heraeus GmbH & Co KG,  
Hanau/DE

**Bezeichnung:** Niob-Legierung und eine daraus herge-  
stellte Wasserstoffpermeationsmembran

**IPC:** B 01 D, C 01 B, H 01 M

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-  
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 17. Mai 2001  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag

Weihmayr

## Patentanmeldung

W.C. Heraeus GmbH & Co. KG

### Niob-Legierung und eine daraus hergestellte Wasserstoffpermeationsmembran

#### Patentansprüche

1. Wasserstoffpermeationsmembran, bestehend aus einer Niob-Legierung mit 5 – 25 Gewichts-% mindestens eines Elementes aus der Gruppe Palladium, Ruthenium, Rhenium, Platin, Gold, Rhodium.
2. Wasserstoffpermeationsmembran nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass diese zusätzlich Zirkonium und/oder Hafnium enthält.
3. Wasserstoffpermeationsmembran nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass diese aus einer Legierung mit 0,5 – 3,0 Gewichts-% Zirkonium und 10 – 20 Gewichts-% Palladium besteht.
4. Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffpermeationsmembranen, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 3, mit:
  - Aufbringen mindestens einer Beschichtung mindestens eines Elementes aus der Gruppe Palladium, Ruthenium, Rhenium, Platin, Gold, Rhodium, Zirkonium, Hafnium auf ein Substrat aus Niob oder einer Niob-Legierung mit mindestens einem Element aus der Gruppe Palladium, Ruthenium, Rhenium, Platin, Gold, Rhodium, zu einem Verbund;
  - Diffusions-Wärmebehandlung des Verbundes.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Aufbringen der Beschichtung mittels PVD-Abscheidung, chemischer oder galvanischer Abscheidung oder mittels mechanischen Plattierens durchgeführt wird.

6. Verwendung einer Wasserstoffpermeationsmembran nach einem der Ansprüche 1 bis 3 als Membran in Brennstoffzellen.
7. Verwendung einer nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 5 hergestellten Wasserstoffpermeationsmembran als Membran in Brennstoffzellen.

**Unser Zeichen: P09808**  
16. November 2000

## **Patentanmeldung**

**W.C. Heraeus GmbH & Co. KG**

### **Niob-Legierung und eine daraus hergestellte Wasserstoffpermeationsmembran**

Die Erfindung betrifft eine Wasserstoffpermeationsmembran, ein Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffpermeationsmembranen sowie Verwendungen dieser Membranen.

Metallische Membranen, mit denen selektiv Wasserstoff aus einem Gasgemisch abgetrennt werden kann, sind seit langem bekannt. Um einen möglichst hohen Wasserstoffdurchsatz zu erreichen, müssen dünne Folien aus Metallen, die eine hohe Wasserstoffpermeabilität aufweisen, verwendet werden. Dafür kommen solche Metalle in Frage, in denen Wasserstoff eine hohe Löslichkeit als auch eine ausreichende Diffusionsfähigkeit besitzt. Als derartige Metalle sind z. B. Palladium und die Metalle der Gruppe 4b und 5b (Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Tantal, Niob) bekannt. Bei Wasserstoffaufnahme verspröden diese jedoch und werden unbrauchbar für eine selektive Wasserstoffabtrennung.

Dagegen sind verschiedene Palladiumlegierungen (beispielsweise PdAg, PdCu, PdY) resistent gegen die Wasserstoffversprödung und besitzen zum Teil eine höhere Permeabilität für Wasserstoff als das reine Palladium. Für technische Anwendungen werden deshalb ausschließlich Palladiumlegierungen insbesondere PdAg 25 verwendet.

Die Metalle der vierten und fünften Nebengruppe weisen jedoch gegenüber Palladium deutlich höhere Permeationsraten auf, die um ein bis zwei Zehnerpotenzen höher liegen können, wobei die höchste Wasserstoffpermeabilität für Niob ausgewiesen wurde (siehe US 3,350,846 sowie Journal Membrane Science, 85 (1993), 29 – 38).

Neben dem Problem der Wasserstoffversprödung muss jedoch auch die hohe Affinität dieser Metalle gegenüber Sauerstoff berücksichtigt werden, die zu einer Passivierung der Oberfläche durch Bildung von Oxydschichten führt. Ein zusätzlicher Schutz der Oberfläche mit gegen Oxidation resistenten Materialien wie Palladium oder dessen Legierungen, die in dünner Schicht ( $< 1 \mu\text{m}$ ) beidseitig auf die Folien aufgebracht werden, ist deshalb erforderlich. Die Permeationsrate wird dann entscheidend von der Dicke der Schutzschicht mitbestimmt, die deshalb so dünn wie möglich ausgeführt sein sollte.

Versuche, die Wasserstoffversprödung dieser Materialien durch verschiedene Zulegierungen zu unterdrücken, sind bisher nur teilweise gelungen. Beispielsweise wird im Patent US 4,496,373 eine Legierung mit den Atomanteilen  $\text{Ti}_{0,5}\text{Ta}_{0,3}\text{Cu}_{0,1}\text{V}_{0,1}$  beschrieben, bei der keine Wasserstoffversprödung bis zu 1 bar Wasserstoffpartialdruck bei  $T = + 300 \text{ }^{\circ}\text{C}$  auftritt.

Nachteilig bei den aus dem Stand der Technik bekannten, praktisch einsetzbaren Wasserstoffpermeationsmembranen ist die Tatsache, dass dort große Mengen von Edelmetall bearbeitet werden müssen, so dass aufgrund des hohen Edelmetallpreises die technischen Anwendungen sich auf wenige Spezialgebiete reduzieren.

Aus dem Vorgenannten ergibt sich das Problem, mit Hilfe einer neuartigen Wasserstoffpermeationsmembran und mit Hilfe eines entsprechenden Herstellungsverfahrens die oben genannten Nachteile zumindest teilweise zu beseitigen, insbesondere eine kostengünstige edelmetallhaltige wasserstoffpermeierende Membran bereitzustellen, die auf der einen Seite quasi keine Versprödungstendenzen zeigt und auf der anderen Seite ähnlich hohe Wasserstoffpermeationsraten wie die der Metalle der vierten und fünften Nebengruppe aufweist.

Dieses Problem wird erfindungsgemäß durch eine Wasserstoffpermeationsmembran nach Anspruch 3, ein Verfahren nach Anspruch 4 sowie durch die Verwendungen nach den Ansprüchen 6 und 7 gelöst.

Die erfindungsgemäße Wasserstoffpermeationsmembran besteht aus einer Niob-Legierung mit 5 – 25 Gewichts-% mindestens eines Elementes aus der Gruppe Palladium, Ruthenium, Rhenium, Platin, Gold, Rhodium.

Die erfindungsgemäße Membran weist überraschenderweise eine unter Wasserstoffatmosphäre geringe Versprödungsneigung auf, wobei die Wasserstoffpermeabilität größer als die entsprechender Palladiumlegierungen ist.

Zunächst ist es von Vorteil, wenn die Wasserstoffpermeationsmembran zusätzlich Zirkonium und/oder Hafnium enthält, da diese Elemente die Gefahr der Grobkornbildung, welche die Neigung zur Versprödung weiter verschlimmert, erheblich reduzieren.

Darüber hinaus hat es sich in der Praxis in vorteilhafter Weise bewährt, dass die Membran aus einer Legierung mit 0,5 – 3,0 Gewichts-% Zirkonium und 10 – 20 Gewichts-% Palladium besteht.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffpermeationsmembranen, insbesondere von oben beschriebenen, wird zunächst mindestens eine Beschichtung mindestens eines Elementes aus der Gruppe Palladium, Ruthenium, Rhenium, Platin, Gold, Rhodium, Zirkonium, Hafnium auf ein Substrat aus Niob oder einer Niob-Legierung mit mindestens einem Element aus der Gruppe Palladium, Ruthenium, Rhenium, Platin, Gold, Rhodium aufgebracht, um einen Verbund zu bilden. Anschließend wird dieser Verbund einer Diffusions-Wärmebehandlung unterworfen, so daß die einzelnen Bestandteile ineinander diffundieren und folglich eine entsprechende homogene Legierung bilden können.

Das Aufbringen der Beschichtung mittels PVD-Abscheidung, chemischer oder galvanischer Abscheidung oder mittels mechanischen Plattierens hat sich in der Praxis in vorteilhafter Weise bewährt.

Die Verwendung von erfindungsgemäßen Wasserstoffpermeationsmembranen bzw. die Verwendung von erfindungsgemäß hergestellten Wasserstoffpermeationsmembranen als Membranen in Brennstoffzellen zeigt überaus positive Ergebnisse.

Das nachfolgende Beispiel dient zur Erläuterung der Erfindung.

#### Ausführungsbeispiel 1:

Ein 2 mm dickes Niobblech wurde beidseitig mit 0,126 mm dicken Palladiumfolien plattiert. Anschließend wurde das so hergestellte Pd/Nb/Pd-Verbundblech auf eine Dicke von 50 µm durch einen mehrfachen Walzprozess gebracht. Mehrere auf diese Weise hergestellte Folien wurden

in einem Ofen bei einer Temperatur von 1400 °C 14 Stunden im Vakuum gegläht. Bei diesem Prozess wird eine NbPd-Legierung durch Interdiffusion beider Metalle entsprechend den vorgegebenen Gewichtsanteilen von 85 % Niob und 15 % Palladium erzeugt. Die Analyse der Elementverteilung über die Foliendicke ergab eine homogene Verteilung von Niob und Palladium über die gesamte Foliendicke.

Die so hergestellten Folien wurden bei Umgebungsdruck unter reinem Wasserstoff auf eine Temperatur von 800 °C aufgeheizt und 60 Minuten bei dieser Temperatur belassen, um mögliche, die Wasserstoffaufnahme behindernde Oxidschichten zu beseitigen. Danach wurde auf 300 °C unter gleichbleibender Atmosphäre abgekühlt und die Proben unter diesen Bedingungen 30 Minuten belassen.

Anschließend wurden einige Proben aus dem Ofen entnommen und sofort durch Abschrecken auf Umgebungstemperatur gebracht. Die Folien zeigten keine Risse. Die daraufhin mit diesen Folien durchgeführten Messungen zur Bestimmung des Wasserstoffgehaltes ergaben, dass die Wasserstofflöslichkeit der NbPd-Legierung etwa doppelt so hoch war wie die einer PdAg23-Legierung.

Die im Ofen verbliebenen Proben wurden anschließend langsam unter Wasserstoffatmosphäre abgekühlt und danach auf Risse untersucht. Die Proben hatten keine Risse.

#### Ausführungsbeispiel 2:

Eine 50 µm dicke Niobfolie wurde auf beiden Seiten mit 1 µm Pd in einer Sputtering-Anlage beschichtet. Anschließend wurden die Palladiumschichten auf beiden Seiten der Niobfolie durch eine galvanische Palladiumabscheidung auf 3,2 µm verstärkt. Die Probe wurde dann im Vakuum gegläht und anschließend unter Wasserstoff ausgelagert.

Die Behandlung unter Vakuum und die Wasserstoffauslagerung erfolgte analog dem Ausführungsbeispiel 1.

Die Folie hatte nach der Behandlung keine Risse. Gegenüber PdAg23 wurde eine etwa doppelt so hohe Löslichkeit für Wasserstoff gefunden.

#### Ausführungsbeispiel 3:

Wie Ausführungsbeispiel 2, jedoch Folie aus der Legierung NbZr1.



Unser Zeichen: P09808  
16. November 2000

### **Zusammenfassung**

Es wird eine Wasserstoffpermeationsmembran vorgestellt, bestehend aus einer Niob-Legierung mit 5 – 25 Gewichts-% mindestens eines Elementes aus der Gruppe Palladium, Ruthenium, Rhenium, Platin, Gold, Rhodium.